

# Исследование относительной устойчивости твердых фаз в системе La–графит методом многоцентрового атом-атомного потенциала

© В.К. Адамчук, А.Г. Вяткин, А.М. Добротворский, А.М. Шикин, Д.В. Широков

Научно-исследовательский институт физики при Санкт-Петербургском государственном университете, 198904 Петродворец, Россия

(Поступила в Редакцию 8 января 1997 г.  
В окончательной редакции 6 мая 1997 г.)

В рамках метода полуэмпирического атом-атомного потенциала для системы лантан–углерод исследована относительная устойчивость кристаллических фаз с содержанием металла до 33.3 at.%. Показано, что стабильность этих фаз зависит от стехиометрии, структуры решетки и степени ее упорядочения, а также от размера кристалла. Среди объемных фаз наибольшей стабильностью обладает фаза со структурой карбида кальция. Далее следуют фазы со структурой графитида металла и флюорита. В нанометровых слоях, включающих 1–4 монослоя, энергии образования графитида и карбида лантана сближаются. Это облегчает фазовый переход карбида в графитид, особенно в том случае, когда пленки соединений лантана с углеродом формируются на поверхности монокристаллического графита.

Слоистые соединения графита вызывают значительный интерес исследователей благодаря уникальным физическим свойствам, прежде всего, высокой анизотропии электропроводности и сверхпроводимости, обнаруженной у некоторых из них [1]. В настоящее время такие соединения получены для всех щелочных, щелочно-земельных, некоторых других металлов, в том числе для ряда лантаноидов [2–4]. Вместе с тем сам лантан не образует с графитом стабильной объемной фазы со слоистой структурой [5].

В [6,7] показано, что, несмотря на отсутствие объемной фазы графитида лантана, он может быть получен путем отжига образцов графита с напыленным на него слоем лантана в вакууме при температуре 1100–1200°C. Образующийся при этом монослой графитида стабилизирован за счет взаимодействия с подложкой.

В настоящей работе представлены результаты теоретического исследования относительной стабильности различных кристаллических фаз в системе La–C в зависимости от содержания металла и толщины слоя соединения.

Для моделирования кристаллической структуры соединений лантана был использован *N*-центровый потенциал [8,9], которому соответствует выражение для полной энергии

$$E_{\text{tot}} = u_0 + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} u_{AB} - \eta \sqrt{w_0 + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} w_{AB}^2} \quad (1)$$

Здесь  $\eta = \sqrt{\xi(1-\xi)}$  — коэффициент, значение которого определяется степенью заполнения валентной оболочки,  $\xi = n_{\text{el}}/N_{\text{orb}}$ ,  $n_{\text{el}}$  — полное число валентных электронов в системе,  $N_{\text{orb}}$  — полное число валентных орбиталей,  $u_0$  и  $w_0$  — вклады, зависящие только от электронной конфигурации атомов,  $u_{AB}$  и  $w_{AB}$  — парные потенциалы, характеризующие взаимодействие между атомами *A* и *B* и выражающиеся через двухцентровые молекулярные интегралы. Явные выражения для этих величин приведены в [9].

Потенциальная энергия межатомных взаимодействий представлена в (1) вторым и третьим слагаемыми правой части. Первое из них описывает электростатические взаимодействия между атомными зарядовыми плотностями и имеет характер отталкивания. По своей физической природе эти межатомные взаимодействия являются центральными и парными. Наличие последнего слагаемого позволяет учесть составляющую полной энергии, обусловленную переносом заряда и ковалентным связыванием [8,9], и обеспечивает возможность моделирования косвенного электронного влияния атомов металла, прочность и жесткость межатомных связей в графите.

Парные потенциалы в правой части (1) рассчитывались по схеме, принятой в [8], с использованием *sp*-атомного базиса, приближения точечного остова или нелокального эффективного остовного потенциала [10] для углерода и *spd*-атомного базиса и эффективного потенциала [11] для лантана.

Валентная электронная конфигурация лантана и полуэмпирический параметр  $\beta_{\text{La}}$  (коэффициент в приближенной формуле для недиагональных матричных элементов оператора энергии) подбирались таким образом, чтобы расчет воспроизводил экспериментальные значения по-

**Таблица 1.** Полуэмпирические параметры, использованные в расчетах

| Система параметров | Атомная структура  | Потенциал остова | Атомные функции | $n_s$ | $n_p$ | $n_d$ | $\beta$ |
|--------------------|--------------------|------------------|-----------------|-------|-------|-------|---------|
| C-1                | C <sub>2</sub>     | [10]             | [12]            | 1.70  | 2.30  | —     | 2.3134  |
| C-2                | Графит             | [10]             | [12]            | 1.70  | 2.30  | —     | 1.9250  |
| C-3                |                    | ПТО*             | [13]            | 2.00  | 2.00  | —     | 1.0021  |
| La-1               | $\beta$ -La (ГЦК)  | [11]             | [11]            | 0.00  | 0.00  | 3.00  | 0.2537  |
| La-2               | $\alpha$ -La (ГПУ) | [11]             | [11]            | 0.24  | 0.00  | 2.76  | 0.4353  |

\* Приближение точечного остова.

Таблица 2. Структурные параметры кристаллических решеток (Å)

| Кристаллическая фаза           | Тип решетки                    | Параметр        | x     | Система параметров |          |          |          | Эксперимент | Литературная ссылка |
|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|-------|--------------------|----------|----------|----------|-------------|---------------------|
|                                |                                |                 |       | C-1 La-2           | C-2 La-1 | C-2 La-2 | C-3 La-2 |             |                     |
| La <sub>x</sub> C <sub>2</sub> | CaC <sub>2</sub>               | a               | 0.166 | 3.959              | —        | 4.129    | —        | —           | [14]                |
|                                |                                |                 | 0.333 | 3.986              | —        | 4.136    | —        | —           |                     |
|                                |                                |                 | 0.666 | 4.003              | —        | 4.138    | —        | —           |                     |
|                                |                                |                 | 1.000 | 4.018              | —        | 4.144    | 3.837    | 3.934       |                     |
|                                |                                | c               | 0.166 | 6.294              | —        | 6.773    | —        | —           |                     |
|                                |                                |                 | 0.333 | 6.335              | —        | 6.754    | —        | —           |                     |
|                                |                                |                 | 0.666 | 6.411              | —        | 6.745    | —        | —           |                     |
|                                |                                |                 | 1.000 | 6.474              | —        | 6.872    | 6.682    | 6.572       |                     |
|                                |                                | r <sub>CC</sub> | 0.166 | 1.237              | —        | 1.343    | —        | —           |                     |
|                                |                                |                 | 0.333 | 1.234              | —        | 1.339    | —        | —           |                     |
|                                |                                |                 | 0.666 | 1.228              | —        | 1.338    | —        | —           |                     |
|                                |                                |                 | 1.000 | 1.222              | —        | 1.315    | 1.365    | 1.303       |                     |
| La <sub>x</sub> C <sub>2</sub> | CaF <sub>2</sub>               | a               | 1.000 | 6.204              | —        | —        | —        | —           |                     |
| La <sub>x</sub> C <sub>6</sub> | LiC <sub>6</sub>               | a               | 0.250 | —                  | —        | 4.219    | 4.212    | —           | [2]                 |
|                                |                                |                 | 0.500 | —                  | —        | 4.179    | 4.157    | —           |                     |
|                                |                                |                 | 0.750 | —                  | —        | 4.144    | 4.109    | —           |                     |
|                                |                                |                 | 1.000 | —                  | 4.460    | 4.115    | 4.067    | 4.314*      |                     |
|                                |                                | c               | 0.250 | —                  | —        | 10.864   | 9.989    | —           |                     |
|                                |                                |                 | 0.500 | —                  | —        | 10.821   | 9.927    | —           |                     |
|                                |                                |                 | 0.750 | —                  | —        | 10.785   | 9.891    | —           |                     |
|                                |                                |                 | 1.000 | —                  | 10.398   | 10.753   | 9.865    | 9.745*      |                     |
| La <sub>x</sub> C <sub>6</sub> | La <sub>3</sub> C <sub>6</sub> | a               | 3.000 | —                  | 4.101    | 4.558    | —        | —           | —                   |
|                                |                                |                 | c     | 0.500              | —        | —        | 10.815   | —           |                     |
|                                |                                | 1.000           | —     | —                  | 10.747   | —        | —        |             |                     |
|                                |                                | 2.000           | —     | —                  | 10.656   | —        | —        |             |                     |
|                                |                                | 2.250           | —     | —                  | 10.603   | —        | —        |             |                     |
|                                |                                | 3.000           | —     | 10.137             | 10.599   | —        | —        |             |                     |

\* Данные для решетки EuC<sub>6</sub> [2].

стоянной решетки и объемного модуля упругости металла. Для углерода аналогичные параметры были подобраны исходя из экспериментальных данных по равновесной геометрии молекулы C<sub>2</sub> и монослоя графита. Используемые в расчетах параметры приведены в табл. 1.

В табл. 2 приведены результаты расчета структурных параметров для стехиометрических и нестехиометрических соединений лантана с углеродом. Кроме расчетов для хорошо исследованной фазы α-LaC<sub>2</sub> со структурой карбида кальция [14], расчеты были выполнены для высокотемпературной модификации β-LaC<sub>2</sub> (объемная фаза устойчива при  $t > 1050^\circ\text{C}$  [5]), графитида состава LaC<sub>6</sub>, а также для гипотетического графитида состава La<sub>3</sub>C<sub>6</sub> (графитиды щелочных металлов с такой структурой синтезированы при сверхвысоком давлении [15]).

Рассчитанные значения структурных параметров в целом удовлетворительно согласуются с имеющимися экспериментальными данными. В нестехиометрических по лантану соединениях параметр *c* всех решеток увеличивается с ростом концентрации металла. Длина "ган-

тели" C–C в карбиде лантана уменьшается с ростом концентрации металла из-за увеличивающегося сжатия, связанного с нарастанием межатомных взаимодействий в подрешетке металла. Параметры *a* графитидов LaC<sub>6</sub> и La<sub>3</sub>C<sub>6</sub> ведут себя по-разному: в первом случае имеет место растяжение углеродных сеток (для графита  $a = 4.263 \text{ \AA}$ ), характерное для графитидов металлов [1–4], а во втором — небольшое сжатие. Последний результат является следствием переоценки ковалентных взаимодействий La–C, что в свою очередь обусловлено завышенной диффузностью использованных для расчета *d*-орбиталей лантана.

Решетка α-LaC<sub>2</sub>, согласно выполненным расчетам, устойчива по отношению к одноосным сжатиям и растяжениям вдоль любых кристаллографических направлений, в то время как решетка β-LaC<sub>2</sub> является квазистабильной и не обладает достаточной устойчивостью при сжатии по оси ⟨100⟩. Трехмерная решетка LaC<sub>6</sub> устойчива по отношению к любым однородным деформациям, но для некоторых из них, например для

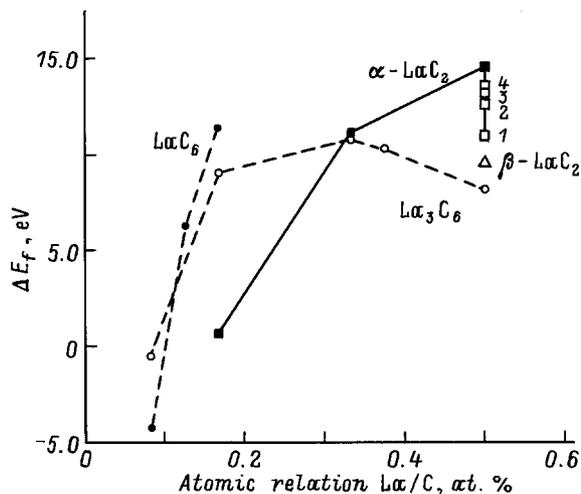


Рис. 1. Энергии образования соединений лантана с графитом.

сдвигов в плоскостях, перпендикулярных слоям графита, минимумы энергии, отвечающие равновесному состоянию кристалла, оказываются достаточно неглубокими. Это, вероятно, является одной из причин, осложняющих синтез объемной фазы графитида лантана.

Об относительной устойчивости исследованных кристаллических фаз можно судить по результатам расчета энергий их образований из элементов (металлического лантана и графита). Для удобства сопоставления эти энергии для каждого из кристаллов состава  $La_xC_k$  были определены в расчете на один атом лантана по уравнению

$$E_f = \frac{1}{x} (xE_{La} + kE_C - E_{La_xC_k}), \quad (2)$$

где  $x$  — атомная доля лантана,  $E_{La}$ ,  $E_C$  — полные энергии, приходящиеся на один атом в металлическом лантане и графите,  $E_{La_xC_k}$  — полная энергия, приходящаяся на примитивную ячейку в соединении La–C. При расчете последней величины для карбида лантана использовались параметры C-1 (табл. 1), поскольку они были откалиброваны по характеристикам молекулы  $C_2$ , являющейся структурным элементом решетки  $\alpha$ - $LaC_2$ . Для графитидов, построенных из слоев графита, была использована параметризация C-2. Для лантана была выбрана система параметров, откалиброванных по характеристикам  $\alpha$ -фазы металла.

Результаты выполненных расчетов (рис. 1) показывают, что в диапазоне концентраций до 33.3 at.% ( $La/C \leq 0.5$ ) лантана исследованные фазы по возрастанию энергии образования располагаются в следующем порядке:  $La_3C_6 < \beta-LaC_2 < LaC_6 < \alpha-LaC_2$ . Следовательно, энергетически предпочтительной фазой является стехиометрический карбид лантана  $\alpha-LaC_2$ . При относительно низких температурах и концентрациях лантана ниже 33.3 at.% в условиях термодинамического равновесия система La–C распадается на карбид лантана и графит.

Нестехиометрические соединения с решетками карбида и графитида лантана нестабильны. При пониженных концентрациях лантана ( $La/C \leq 1/6$ ) энергия их образования быстро падает. Это означает, в частности, что графитиды лантана, так же как графитиды других металлов [1], не могут включать разряженных слоев металла. Низкоконцентрационные графитиды способны образоваться только за счет включения дополнительных слоев графита между слоями металла.

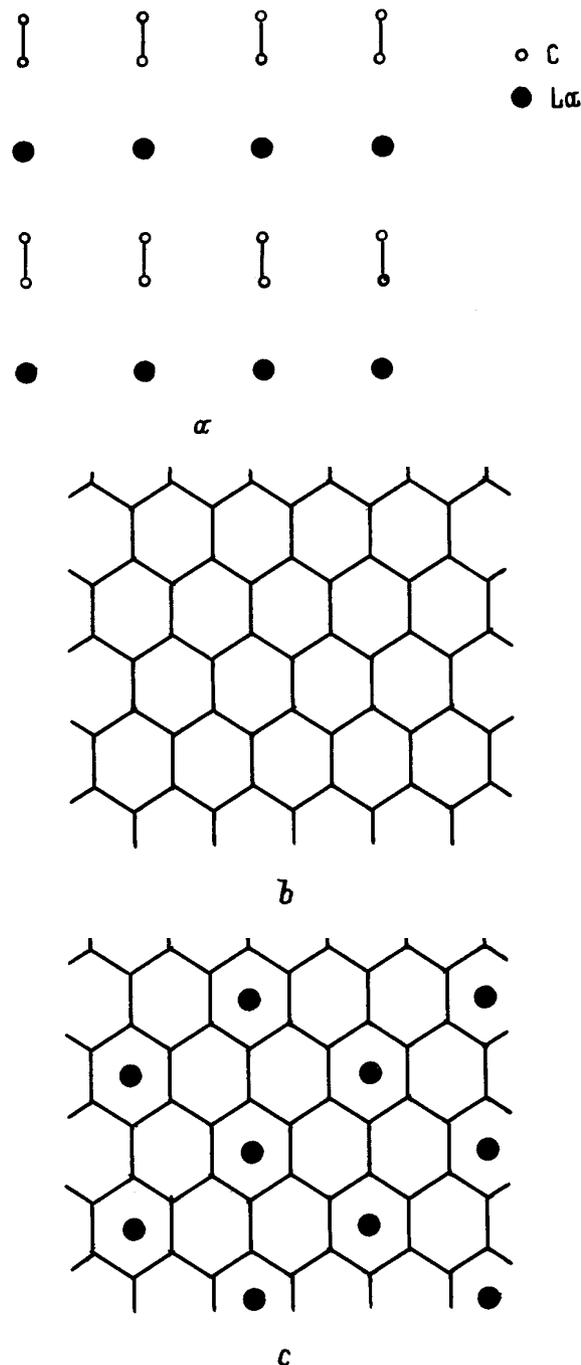


Рис. 2. Двумерная структура слоев карбида лантана (а), графита (b) и графитида лантана (с).

Следует отметить также, что упорядоченный графитид лантана  $\text{LaC}_6$  с тригональными слоями металла заметно стабильнее неупорядоченной структуры того же состава, в которой атомы лантана случайным образом занимают положения над центрами шестиугольников, составленных из атомов углерода (кривые  $\text{LaC}_6$  и  $\text{La}_3\text{C}_6$  при отношении  $\text{La}/\text{C} = 1/6$  на рис. 1).

Стабильность кристаллических соединений лантана с углеродом зависит не только от их стехиометрии, структуры решетки и степени упорядочения, но и от размера кристалла. В сверхтонких слоях она значительно снижается по сравнению с объемной фазой. Так, для нанометровых слоев, включающих 1–4 монослоя (на рис. 1 пронумерованы цифрами)  $\alpha\text{-LaC}_2$  с ориентацией (100) (наиболее низкоэнергетичная грань кристалла), энергия образования карбида оказывается сопоставимой с энергией образования графитида лантана  $\text{LaC}_6$ . Это облегчает фазовый переход карбида в графитид, особенно, в том случае, когда пленки соединений лантана с углеродом формируются на поверхности монокристаллического графита. В силу близости структурных параметров углеродных сеток графита и слоев графитида последние стабилизируются за счет взаимодействия с подложкой в существенно большей степени, чем это имеет место для слоев карбида, решетка которого несоизмерима с гексагональной углеродной сеткой (рис. 2).

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что при определенных условиях на поверхности графита возможно формирование слоев графитида лантана, не имеющего устойчивой объемной фазы. Механизм их формирования может проходить через ряд промежуточных стадий, включая предварительное образование поверхностного карбида, последующее уменьшение толщины его слоя в процессе отжига и фазовое превращение при достижении ее критической толщины.

Данная работа поддержана Государственной научно-технической программой "Поверхностные атомные структуры" и Государственным фондом фундаментальных исследований (грант 96-03-34107А).

## Список литературы

- [1] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. *Adv. Phys.* **1**, 30, 139 (1981).
- [2] M.E. Macrini, D. Guérard, P. Lagrange, A. Hérold. *Physica B+C* **99**, 1–4, 481 (1980).
- [3] D. Fristod, A. Charlier, M.F. Charlier, L.Lang, S. Doyen-Lang. *J. Phys: Condens. Matter.* **3**, 4, 5323 (1991).
- [4] A. Charlier, M.F. Charlier, D. Fristod. *J. Phys. Chem. Sol.* **50**, 7, 987 (1989).
- [5] О.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль. Структура и свойства металлов и сплавов. Наук. думка, Киев. (1986). 201 с.
- [6] А.М. Шикин, S.L. Molodtsov, C. Laub-Schut, G. Kaindl, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk. *Phys. Rev.* **B51**, 19, 13 586 (1995).
- [7] А. Vyatkin, S. Gorovikov, A. Shikin, V. Adamchuk, J. Aliva, M.-C. Asensio. *Phys. Low-Dim. Struct.* **10/11**, 1, 26 (1995).
- [8] А.М. Добротворский. Теорет. и эксперим. химия **27**, 4, 437 (1991).
- [9] A.M. Dobrotvorskii, O.V. Afanasjeva. *J. Phys.: Condens. Matter.* **5**, 7, 8839 (1993).
- [10] L.R. Kahn, P. Baybutt, D.G. Truhlar. *J. Chem. Phys.* **65**, 10, 3826 (1976).
- [11] P.J. Hay, W.R. Wadt. *J. Chem. Phys.* **82**, 1, 270 (1985).
- [12] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, F.H. Eamonn, J.J.P. Stewart. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 13, 3902 (1985).
- [13] E. Clementi, D.L. Raimondi. *J. Chem. Phys.* **38**, 11, 2686 (1963).
- [14] M. Atoji. *J. Chem. Phys.* **35**, 6, 1950 (1961).
- [15] Л.Н. Семенов, В.А. Наумова. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева **36**, 3, 295 (1991).